

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**



# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-114893

(43)Date of publication of application : 16.04.2002

(51)Int.Cl.

C08L 67/00

C08J 5/00

C08L 79/00

C08L101/00

(21)Application number : 2000-352049

(71)Applicant : TOYO INK MFG CO LTD

(22)Date of filing : 20.11.2000

(72)Inventor : KAWAMURA MASAYASU  
KOIDE MASASHI

(30)Priority

Priority number : 2000232390 Priority date : 31.07.2000 Priority country : JP

## (54) POLYESTER RESIN COMPOSITION AND MOLDED PRODUCT OBTAINED BY USING THE COMPOSITION

(57)Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a thermoplastic polyester resin composition having excellent weather resistance and resistance to alkali hydrolysis, and further to obtain a molded product therefrom.

SOLUTION: This thermoplastic polyester resin composition is characterized in that the composition contains a resin-type ultraviolet absorber and an aliphatic polycarbodiimide compound.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-114893

(P2002-114893A)

(43) 公開日 平成14年4月16日 (2002.4.16)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 8 L 67/00		C 0 8 L 67/00	4 F 0 7 1
C 0 8 J 5/00	CFD	C 0 8 J 5/00	CFD 4 J 0 0 2
C 0 8 L 79/00		C 0 8 L 79/00	Z
101/00		101/00	

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願2000-352049 (P2000-352049)	(71) 出願人	000222118 東洋インキ製造株式会社 東京都中央区京橋2丁目3番13号
(22) 出願日	平成12年11月20日 (2000.11.20)	(72) 発明者	川村 昌靖 東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2000-232390 (P2000-232390)	(72) 発明者	小出 昌史 東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内
(32) 優先日	平成12年7月31日 (2000.7.31)		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリエステル樹脂組成物及び当該組成物を用いてなる成形品

(57) 【要約】

【課題】 耐候性、耐アルカリ加水分解性の優れた熱可塑性ポリエステル樹脂組成物、及びその成形品を得ること。

【解決手段】 樹脂型紫外線吸収剤及び脂肪族系ポリカルボジイミド化合物を含有することを特徴とする熱可塑性ポリエステル樹脂組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 熱可塑性ポリエステル樹脂中に、樹脂型紫外線吸収剤及び脂肪族系ポリカルボジイミド化合物を含有することを特徴とする熱可塑性ポリエステル樹脂組成物。

【請求項2】 樹脂型紫外線吸収剤の基本骨格がポリエステルであり、カルボン酸ジイミド基を有することを特徴とする請求項1に記載の熱可塑性ポリエステル樹脂組成物。

【請求項3】 請求項1または2に記載の熱可塑性ポリエステル樹脂組成物を用いてなる成形品。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、耐候性、耐アルカリ性、耐加水分解性に優れた熱可塑性ポリエステル樹脂組成物、及び当該熱可塑性ポリエステル樹脂組成物を用いてなる成形品に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、熱可塑性ポリエステル樹脂成形品は、比較的耐熱性の高い樹脂として、フィルム、シート、繊維、容器等に用いられる他、着色剤や様々な添加剤を配合された成形品として高温下や屋外等で使用されている。また目的の成形品を得るために熔融混練をする必要があるため、紫外線、加熱、アルカリ、水分により酸化、加水分解等の劣化が起こり易い。またこの劣化は無機充填材、金属、金属酸化物、染料または顔料等の存在下で特に促進され、変色、分子量低下、機械的物性の低下等を引き起こし、雑貨や容器を始め屋内外の建材用途に至るまで、成形品の商品的価値を大いに損失させるという問題があった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】熱可塑性ポリエステル樹脂は320nm以上の長波長紫外線を通してしまいうため、従来は添加型あるいは表面塗布型の紫外線吸収剤を利用して、熱可塑性ポリエステル樹脂の光劣化を防止していた。しかしながら、これらの紫外線吸収剤は、一般的に非反応型の低分子化合物であり、成形加工時に昇華、熱分解等を起こしトラブルの原因となっていた。また成形後、時間の経過とともにこれらの紫外線吸収剤が成形品の表面にブリードアウトしてくるといった不具合も報告されていた。

【0004】熱可塑性ポリエステル樹脂の加水分解による劣化を考えた場合、この分解は熱分解の10,000倍、酸化分解の5000倍の速さであるといわれている。さらにアルカリの存在は加水分解を促進し、かつ加水分解生成物であるカルボン酸がアルカリ塩として水に可溶化するので、更に分解が促進される。耐アルカリ加水分解性を向上するために、従来から縮合系熱可塑性樹脂の出発成分であるモノマー組成を変更する手段、水分や温度に留意した成形品の加工方法や成形方法により

劣化を抑制する手段等が試みられてきたが、いずれにおいてもある程度の効果は認められるものの限界があった。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明の発明者らは、熱可塑性ポリエステル樹脂の耐候性、耐アルカリ性、耐加水分解性を高めるには、樹脂型紫外線吸収剤と脂肪族系ポリカルボジイミド化合物の併用が有効であることを見出し、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、熱可塑性ポリエステル樹脂と昇華、熱分解のない樹脂型紫外線吸収剤、及び劣化の要因となるカルボキシル末端を封鎖、失活せしめる脂肪族系ポリカルボジイミド化合物とを熔融混練してなる熱可塑性ポリエステル樹脂組成物及び当該組成物を用いてなる成形品である。

【0006】

【発明の実施の形態】本発明において用いられる熱可塑性ポリエステル樹脂とは、ジオールとジカルボン酸とから縮重合によって得られるポリマーであり、ジカルボン酸としては、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、ナフタレンジカルボン酸、アジピン酸、セバシン酸等で代表されるものであり、またジオールとは、エチレングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、シクロヘキサジメタノール等で代表されるものである。具体的には、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン-p-オキシベンゾエート、ポリ-1,4-シクロヘキシレンジメチレンテレフタレート、ポリエチレン-2,6-ナフタレンジカルボキシル酸等を使用することができる。

【0007】これらのポリエステル樹脂はホモポリエステルであっても、コポリエステルであってもよく、共重成分としては、例えば、ジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ポリアルキレングリコール等のグリコール成分、アジピン酸、セバシン酸、フタル酸、イソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸等のジカルボン酸成分を用いる事ができる。

【0008】本発明において用いられる樹脂型紫外線吸収剤とは、上記記載のジオール成分とジカルボン酸成分の縮重合によって得られるポリマーであり、その分子骨格内に1,4,5,8-ナフタレントトラカルボン酸ジイミド成分を含有することを特徴とするものである。樹脂型紫外線吸収剤における1,4,5,8-ナフタレントトラカルボン酸ジイミドの含有量は、耐光性を十分に発揮させる観点から0.1重量%以上、1,4,5,8-ナフタレントトラカルボン酸ジイミド成分による成形品の黄着色を抑える観点から50重量%以下が好ましい。

【0009】本発明において用いられる脂肪族系ポリカルボジイミド化合物は、カルボジイミド結合を分子内（ポリマー主鎖）に2個以上有する化合物であり、任意

の脂肪族イソシアネート化合物を反応させることにより得ることができる。その重合度(n)は、大きすぎると脂肪族系ポリカルボジイミド化合物自身の安定性が悪くなる恐れがあるため、3~20であることが好ましく、また、分子量は500以上10,000未満であることが好ましい。尚、芳香族系ポリカルボジイミド化合物は、自己縮合や凝集の恐れがあり、縮合物や凝集物が成形品の表面状態や機械的強度を低下させるので用いられない。

【0010】原料となるイソシアネートとしては、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、多官能脂肪族イソシアネート、ブロック多官能脂肪族イソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート、水添ジフェニルメタンジイソシアネート、芳香族系イソシアネートの水添加物等が挙げられ、これらの1種又は2種以上を好ましく使用することができる。

【0011】ポリエステル樹脂組成物における脂肪族系ポリカルボジイミド化合物の含有量は、目的の性能を得る観点から0.01重量%以上、脂肪族系ポリカルボジイミド化合物に由来するベタつきの抑制や成形樹脂との良好な混合性、自己縮合に伴う凝集物が成形品に発生することを抑制する観点から60重量%以下であることが最も好ましい。

【0012】この樹脂型紫外線吸収剤又は、脂肪族系ポリカルボジイミド化合物は単独でポリエステル樹脂に使用するよりも、併用して使用することが好ましい。つまり、樹脂型紫外線吸収剤には耐候性、脂肪族系ポリカルボジイミド化合物は耐アルカリ性、耐加水分解性を有するが、光酸化劣化のラジカル発生原因となるカルボキシル基を、脂肪族系ポリカルボジイミド化合物が失活させることにより耐候性がより優れたものとなる。

【0013】また、この熱可塑性ポリエステル樹脂組成物には、必要に応じて本発明の効果を損なわない範囲内で、適当な添加剤、例えば、耐熱安定剤、耐酸化安定剤、耐候安定剤、帯電防止剤、染料、顔料、分散剤、カップリング剤等を配合してもよい。

【0014】本発明における熱可塑性ポリエステル樹脂組成物の製造方法は限定されるものではなく、例えばポリエステル樹脂と樹脂型紫外線吸収剤と脂肪族系ポリカルボジイミド化合物、更に必要に応じて、各種添加剤や色素等を加え、ヘンシェルミキサーやタンブラー、ディスパー等で混合し、ニーダー、ロールミル、スーパーミキサー、ヘンシェルミキサー、シュギミキサー、パーティカルグラニューレーター、ハイスピードミキサー、ファーマトリックス、ボールミル、スチールミル、サンドミル、振動ミル、アトライター、押出機等で混合や熔融混練分散し、ペレット状、粉体状、顆粒状あるいはビーズ状の本発明の熱可塑性ポリエステル樹脂組成物を得ることができる。

【0015】本発明のポリエステル樹脂組成物は、樹脂型紫外線吸収剤及び脂肪族系ポリカルボジイミド化合物を高濃度に含有し、成形時に被成形樹脂で希釈されるマスターバッチであっても良いし、樹脂型紫外線吸収剤及び脂肪族系ポリカルボジイミド化合物濃度が比較的小さく、被成形樹脂で希釈せずにそのまま成形に供される成形ペレットであっても良い。

【0016】成形ペレットにおける樹脂型紫外線吸収剤の含有量は、充分な紫外線吸収能を発揮させる観点から0.1重量%以上、成形品の着色の防止やコスト抑制の観点から10重量%以下が好ましい。また、成形ペレットにおける脂肪族系ポリカルボジイミド化合物の含有量は、充分な耐アルカリ性、耐加水分解性や機械的物性等を得る観点から0.01重量%以上、成形品の着色の防止や柔軟性を保つ観点から10重量%以下が好ましい。

【0017】マスターバッチにおける樹脂型紫外線吸収剤の含有量は、多量のマスターバッチを添加することなく充分な紫外線吸収能を発揮させる観点から5重量%以上が好ましい。多量のマスターバッチを添加して成形品を得た場合、良好な機械物性を有しない恐れがある。また、含有量が多いとマスターバッチの被添加樹脂への添加量が少なくなるため、樹脂型紫外線吸収剤が偏在する恐れがあり均一化が困難となるので、90重量%以下が好ましい。

【0018】マスターバッチにおける脂肪族系ポリカルボジイミド化合物の含有量は、少ないと充分な耐アルカリ性を得られにくく大量のマスターバッチを添加するため不経済であるばかりでなく、成形品の機械的物性に支障を来し易いため、0.1重量%以上が好ましい。また、マスターバッチ自体の製造効率や希釈用の成形樹脂に少量添加することになるため、均一化が困難となり、分配性や分散性が悪化し、ブツ等が発生しやすい傾向があるため、40重量%以下が好ましい。特に5~30重量%の範囲が好ましい。

【0019】本発明の成形品は、押出成形、射出成形、ブロー成形のいずれの方法で得られるものであってもよい。また、着色ペレットを粉砕し、粉体塗料として得られる成形品であってもよい。特に、本発明の熱可塑性ポリエステル樹脂組成物を建材用途に使用した場合、耐候性に優れ、且つ耐アルカリ性、耐加水分解性に優れた劣化しにくい熱可塑性ポリエステル樹脂成形品を得ることができる。

【0020】

【実施例】以下、本発明を具体的に実施例をもって説明する。以下の記載において、部は重量部を、%は重量%をそれぞれ表す。

(1) コンパウンドの製造

(実施例1~3)表1に示す成分(ア)0.3部、成分(イ)1.0部、成分(ウ)98.7部を均一混合し、直径30mm二軸押出機にて設定温度2-80℃、スクリ

ュー回転数250rpmにて溶解混練し、コンパウンドを得た。表中、「樹脂型紫外線吸収剤」としては、ジオール成分として1, 4-ブタンジオール、ジカルボン酸成分としてテレフタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸からなるナフタレンテトラカルボン酸ジイミドを含む化合物、「脂肪族PC-1」は水添ジフェニルメタンジイソシアネートを原料とした脂肪族系ポリカルボジイミド化合物：ジシクロヘキシルメタン-4, 4-ポリカルボジイミド（日清紡株式会社「カルボジライトH MV-8CA」）、「脂肪族PC-2」はヘキサメチレンジイソシアネートを原料とする脂肪族系ポリカルボジイミド化合物：ヘキサメチレンポリカルボジイミド（アルドリッチ社）、「脂肪族PC-3」はメチルヘキサメチレンジイソシアネートを原料とする脂肪族系ポリカルボジイミド化合物：3-メチルヘキサメチレンポリカルボジイミド（アルドリッチ社）、「PET」はポリエチレンテレフタレート（固有粘度=0.7）をそれぞれ示している。

【0021】（比較例1~4）成分（ア）として、比較例3、4では実施例1~3で使用した樹脂型紫外線吸収剤を、比較例1では添加型紫外線吸収剤として、チヌビン234（ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤：チバ・\*

\* スペシャルティ・ケミカルズ社製）、比較例2では添加型紫外線吸収剤として、チヌビン326（ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤：チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製）を用い、上記実施例1~3と同様にしてコンパウンドを製造した（成分（イ）については表1参照。成分（イ）を使用しない比較例3においては成分（ウ）を99.7部用いた）。表中、「芳香族PC」はトルエンジイソシアネートを原料とした芳香族系ポリカルボジイミド（ラインケミー社）を示している。

【0022】（2）マスターバッチの製造

（実施例4~6、比較例5~8）表1に示す成分（ア）30部、成分（イ）10部、成分（ウ）60部（ただし、成分（イ）を使用しない比較例7においては成分（ウ）を99.7部、成分（イ）として芳香族PCを使用する比較例8においては（イ）30部、（ウ）40部）を、均一に混合し、直径30mm二軸押出機にて設定温度280℃、スクリュー回転数250rpmにて溶解混練し、マスターバッチを製造した。比較例5、6はマスターバッチ製造時に二軸押出機のダイスヘッド部より発煙が生じた。

【0023】

【表1】

	紫外線吸収剤（ア）	劣化防止成分（イ）	ポリエステル樹脂（ウ）
（1）コンパウンドの配合成分			
実施例1	樹脂型UV吸収剤	脂肪族PC-1	PET
2	樹脂型UV吸収剤	脂肪族PC-2	PET
3	樹脂型UV吸収剤	脂肪族PC-3	PET
比較例1	チヌビン234	脂肪族PC-1	PET
2	チヌビン326	脂肪族PC-1	PET
3	樹脂型UV吸収剤	—	PET
4	樹脂型UV吸収剤	芳香族PC	PET
（2）マスターバッチの配合成分			
実施例4	樹脂型UV吸収剤	脂肪族PC-1	PET
5	樹脂型UV吸収剤	脂肪族PC-2	PET
6	樹脂型UV吸収剤	脂肪族PC-3	PET
比較例5	チヌビン234	脂肪族PC-1	PET
6	チヌビン326	脂肪族PC-1	PET
7	樹脂型UV吸収剤	—	PET
8	樹脂型UV吸収剤	芳香族PC	PET

【0024】〔評価試験〕以上の実施例及び比較例で得られたコンパウンドとマスターバッチについて以下の評



価を行った。

a. 加水分解性評価

実施例4～6、比較例5～8で得られたマスターバッチと成形用樹脂であるポリエステル樹脂（固有粘度：0.7）とを、成分（イ）の濃度が1.0重量%になるように混合し、その混合物を、スクリー直径30mm、L/D値30の単軸押出機に供給し、回転数100rpm、設定温度280℃の条件でベレット化してポリエステルコンバウンドを製造した。成分（イ）を含まない比較例7は実施例4～6及び比較例5、6と同じ希釈率で混合したものをういてポリエステルコンバウンドを製造した。また、実施例1～3、比較例1～4で得られたコンバウンドはそのまま使用した。

【0025】a1. 固有粘度値

得られたポリエステルコンバウンドを140℃で2時間乾燥してから、100mlメスフラスコに0.5g秤量し、フェノール：1，1，2，2-テトラクロロエタン＝1：1溶液100mlを正確に加えた。これを、100℃で1.5時間攪拌溶解して、測定サンプルとした。測定には、毛細管粘度自動測定装置（芝山科学株式会社「SS-600-L2型」）を用い、成形用ポリエステル樹脂の場合を100%として各ポリエステルコンバウンドの固有粘度値の保持率を求め、以下の基準に従い評価した。

○：固有粘度値の保持率96%以上

△：固有粘度値の保持率90%以上96%未満

×：固有粘度値の保持率90%未満

【0026】a2. 重量変化

実施例1～3、比較例1～4で得られたコンバウンドはそのままの組成で、実施例4～6、比較例5～8で得られたマスターバッチと成形用樹脂であるポリエステル樹脂（固有粘度：0.7）とを成分（イ）の濃度が1.0重量%になるように混合し、その混合物を、射出成形機

にて背圧10kg/cm<sup>2</sup>で射出成形し、プレートを得た。成分（イ）を含まない比較例7は実施例4～6及び比較例5、6と同じ希釈率で混合したものをういてポリエステルコンバウンドを製造した。この射出成形プレートを用い、水酸化ナトリウム10%水溶液に20℃、200時間浸漬前・後における重量を測定した。浸漬前の重量を100%として各プレートの重量の保持率を求めた。

【0027】b. 耐候性評価

a2の重量変化評価において作成した射出成形プレートについて、サンシャインウェザーメーター（スガ試験機製）を用い、ブラックパネル温度63℃±3℃、降雨サイクル18min./120min.の条件で500時間暴露した。

b1. 表面状態

電子顕微鏡及び目視により射出成形プレートの表面の状態を観察し、以下の基準に従い評価した。

○：表面が平滑であり、且つブリード物が見あたらない。

△：表面の凹凸あるいは、ブリード物のいずれかが確認できる。

×：表面の凹凸及び、ブリード物双方が確認できる。

b2. 機械物性保持率

各プレートについて、引張強度試験を行い、成形用ポリエステル樹脂のみからなるプレートの値を100%として各プレートの保持率をそれぞれ求め、以下の基準に従い評価した。

○：96%以上

△：90%以上96%未満

×：90%以下

以上の結果を表2に示す。

【0028】

【表2】

10

20

30

	加水分解性評価		耐候性評価	
	固有粘度	重量変化(%)	表面状態	物性保持率
実施例 1	○	99.91	○	○
2	○	99.89	○	○
3	○	99.92	○	○
比較例 1	○	99.90	×	△
2	○	99.88	×	△
3	△	98.80	△	×
4	△	99.20	△	△
実施例 4	○	99.85	○	○
5	○	99.84	○	○
6	○	99.86	○	○
比較例 5	○	99.60	×	×
6	○	99.63	×	×
7	△	98.40	×	△
8	△	98.50	△	△

[0029]

【発明の効果】本発明のポリエステル樹脂組成物は耐候性、耐アルカリ性及び耐加水分解性に優れているので、\*30

\*これを用いて機械物性や表面状態の良好な成形品を提供することができる。特に屋内外の建材用途への利用が期待できる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4F071 AA43 AA60 AE05 AF02 AF57  
 AH03 BA01 BB05 BB06 BB13  
 BC01 BC04 BC07  
 4J002 CF03W CF05W CF06W CF08W  
 CF13X CF18W CM05Y FD05X  
 FD05Y GG00 GK00 GL00